

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 453 577** (11) **C2** (13)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C09K 11/58 \(2006.01\)](#)[B82B 3/00 \(2006.01\)](#)[C09K 11/59 \(2006.01\)](#)[C09K 11/67 \(2006.01\)](#)[B82Y 20/00 \(2011.01\)](#)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.09.2015)

(21)(22) Заявка: [2010137365/05](#), 07.09.2010(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.09.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.09.2010

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2012 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: [20.06.2012](#) Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ЗАЦЕПИН Д.А. и др. Рентгеновская эмиссионная и фотOLUMИНЕСЦЕНТНАЯ спектрография наноструктурированного диоксида кремния с имплантированными ионами меди, Физика твердого тела, 2008, т.50, вып.12, с.2225-2229. RU 2319063 C2, 10.03.2008. RU 2319971 C2, 20.03.2008. BY 7700 C1, 28.02.2006. EP 1304774 B1, 03.05.2006. ГАНЕЕВ Р.А. и др. Нелинейное

поглощение силикатных стекол, допированных наночастицами меди, в видимом диапазоне спектра, Квантовая электроника, 2003, т.33, №12, с.1081-1084. R.KIBAR et al, Effect of thermal treatment on linear optical properties of Cu nanoclusters, Physica B, 2009, v.404, p.p.105-110. BINITA GHOSH et al, Linear and nonlinear optical absorption in copper nanocluster-glass composites, Mat. Lett., 2007, v.61, p.p.4512-4515.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,  
УрФУ, Центр интеллектуальной  
собственности

(72) Автор(ы):

Кортов Всеволод Семёнович (RU),  
Зацепин Анатолий Фёдорович (RU),  
Гаврилов Николай Васильевич (RU),  
Курмаев Эрнст Загидович (RU),  
Зацепин Дмитрий Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНОГО ЛЮМИНОФОРА В ВИДЕ  
КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ВКЛЮЧАЮЩЕГО НАНОКЛАСТЕРЫ МЕДИ И ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при создании светоизлучающих и светосигнальных устройств. Ионы меди и титана имплантируют в кварцевое стекло при дозе облучения  $5 \times 10^{15} \div 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и плотности тока  $10 \text{ мкА/см}^2$  с последующей термообработкой люминофора в воздушной атмосфере при температуре  $750 \div 900^\circ\text{C}$  в течение  $1 \div 2$  ч. Имплантацию ионов меди ведут при энергии ионов в диапазоне  $35 \div 40 \text{ кэВ}$ , имплантацию ионов титана - в диапазоне  $40 \div 45 \text{ кэВ}$ . После термообработки люминофор обрабатывают излучением ультрафиолетового диапазона с длиной волны  $240 \div 260 \text{ нм}$ . В качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона могут быть использованы ртутная лампа сверхвысокого давления мощностью  $100 \div 200 \text{ Вт}$  со световой отдачей  $30 \div 40 \text{ Лм/Вт}$ , дейтериевая лампа низкого давления мощностью  $400 \text{ Вт}$  или эксимерный KrF лазер с длиной волны  $248 \text{ нм}$  и мощностью  $300 \text{ Вт}$ . Повышается стабильность спектра люминесценции и обеспечивается возможность управления им. Получены люминофоры с желтым, светло-зеленым, синим и фиолетовым цветовым тоном люминесценции. 4 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил., 6 пр.

Изобретение относится к способам создания нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла  $\text{SiO}_2$ , включающего нанокластеры меди  $\text{Cu}^+$  и титана  $\text{Ti}^+$ , который может быть использован при создании светоизлучающих и светосигнальных устройств, например, плазменных дисплейных панелей, световых матричных индикаторов, светодоров.

Известен способ получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры меди  $\text{Cu}^+$ , основанный на ионной имплантации ионов меди  $\text{Cu}^+$  в кварцевое стекло при дозе облучения от  $6 \times 10^{15}$  до  $8 \times 10^{16} \text{ ион} \cdot \text{см}^{-2}$ , энергии ионов  $E = 50 \text{ кэВ}$  при плотности тока пучка  $10 \text{ мкА/см}^2$  с последующей термообработкой в воздушной атмосфере при температуре, устанавливаемой в пределах от комнатной до  $1200^\circ\text{C}$  [Kibar R., Cetin A., Can N., Physica B, 404, 2009, p.105-110]. Размеры образующихся кластеров меди находятся в пределах  $2\text{-}4 \text{ нм}$ .

Образующиеся в люминофоре при реализации данного способа излучательные кислородно-дефектные ODC-центры, обладающие свойством нестабильности во времени, вызывают эффект старения полученного люминофора - приводят к изменению во времени цветового тона и интенсивности люминесценции. Способ не обеспечивает возможности управления цветовым тоном люминесценции при изготовлении люминофора вследствие преобладающего влияния на цветовой тон излучения имеющихся ODC-центров, количество которых не регулируется параметрами способа. Кроме того, известный люминофор обладает пониженной интенсивностью свечения вследствие окисления образующихся в результате имплантации химически активных нанокластеров меди. При имплантации происходит нарушение химических связей Si-O-Si и захват атомов кислорода атомами меди с образованием монооксида  $\text{CuO}$ .

Наиболее близким к предложенному является способ получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла  $\text{SiO}_2$ , включающего нанокластеры меди  $\text{Cu}^+$  и титана  $\text{Ti}^+$ , основанный на имплантации ионов меди и ионов титана в кварцевое стекло при дозах облучения  $10^{15}$ ,  $10^{16}$  и  $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  в импульсном режиме с помощью ионного источника, обеспечивающего энергию ионов  $E = 30 \text{ кэВ}$ , время импульса  $400 \text{ мкс}$ , плотность тока пучка  $2 \div 7 \text{ мА/см}^2$  при температуре на поверхности кварцевого стекла не более  $400 \text{ К}$  с последующей термообработкой при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 часа [Д.А.Зацепин, В.С.Кортов, Э.З.Курмаев и др., Физика твердого тела, 2008, т.50, вып. 12, стр.2225-2229].

Наличие в полученном этим способом люминофоре ионов титана предотвращает окисление ионов меди и способствует повышению интенсивности люминесценции. Причиной этого является более высокое сродство атомов титана к кислороду по сравнению с атомами меди. Однако при реализации данного способа в люминофоре также образуются излучательные кислородно-дефектные ODC-центры, нестабильные во времени, вызывающие эффект старения полученного люминофора и приводящие к изменению во времени интенсивности и цветового тона люминесценции. Способ не обеспечивает возможности управления цветовым тоном люминесценции при изготовлении люминофора вследствие преобладающего влияния на цветовой тон излучения имеющихся ODC-центров.

Задачей изобретения является создание способа получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры меди и титана, обеспечивающего повышение стабильности спектра люминесценции в течение

времени эксплуатации и позволяющего управлять спектром люминесценции при изготовлении люминофора.

Для решения поставленной задачи способ получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры меди и титана, основанный на имплантации ионов меди и ионов титана в кварцевое стекло при дозе облучения  $5 \times 10^{15} \div 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и плотности тока пучка  $10 \text{ мкА/см}^2$  с последующей термообработкой люминофора в воздушной атмосфере, отличается тем, что имплантацию ионов меди ведут при энергии ионов в диапазоне  $35 \div 40 \text{ кэВ}$ , имплантацию ионов титана осуществляют при энергии ионов в диапазоне  $40 \div 45 \text{ кэВ}$ , термообработку производят при температуре  $750 \div 900^\circ\text{C}$  в течение  $1 \div 2$  час, после чего осуществляют обработку люминофора излучением ультрафиолетового диапазона с длиной волны  $240 \div 260 \text{ нм}$ .

Способ отличается также тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют ртутную лампу сверхвысокого давления мощностью  $100 \div 200 \text{ Вт}$  со световой отдачей  $30 \div 40 \text{ Лм/Вт}$ , а обработку этим излучением ведут в течение  $2 \div 2,5$  час.

Способ отличается и тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют дейтериевую лампу низкого давления мощностью  $400 \text{ Вт}$ , а обработку этим излучением ведут в течение  $1,5 \div 2$  час.

Также способ отличается тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют эксимерный KrF лазер с длиной волны  $248 \text{ нм}$  и мощностью  $300 \text{ Вт}$ , а обработку этим излучением ведут в течение  $0,5 \div 1,0$  час.

Наконец, способ отличается тем, что сначала осуществляют имплантацию ионов титана, после чего ведут имплантацию ионов меди.

Техническим результатом предложенного способа является повышение стабильности спектра люминесценции в течение времени эксплуатации и обеспечение возможности управления спектром люминесценции при изготовлении люминофора.

Причиной повышения стабильности цветового тона и интенсивности излучения получаемого люминофора во времени является то, что при воздействии на люминофор ультрафиолетового излучения (ртутной, дейтериевой лампы или эксимерного лазера) возникшие на предыдущих этапах способа неустойчивые радиационные дефекты типа ODC-центров, обычно излучающие в диапазоне длин волн  $269 \div 477 \text{ нм}$  ( $2,6 \div 4,6 \text{ эВ}$ ), превращаются в устойчивые нелюминесцирующие E-центры. Последние дополнительно способствуют увеличению интенсивности люминесценции за счет безизлучательной передачи энергии возбуждения на люминесцирующие нанокластеры меди.

Кроме того, при осуществлении способа изменением значения температуры можно задавать возникающее в люминофоре соотношение между двумя разноразмерными модификациями медных кластеров. Дело в том, что в полученном люминофоре спектр излучения определяется только медными кластерами различных наноразмеров (так как устранено влияние на спектр излучения имевшихся в прототипе ODC-центров). Медные нанокластеры меньших размеров излучают в низкоэнергетичной части спектра (менее  $2,8 \text{ эВ}$ ), большемерные - в высокоэнергетичной (равно и более  $2,8 \text{ эВ}$ ). Задавая при изготовлении материала температуру термообработки в предложенных пределах, можно создавать люминофор с требуемым спектром свечения, с тем или другим цветовым тоном люминесценции (желтым, синим, светло-зеленым).

В качестве источников ультрафиолетового излучения в диапазоне  $240 \div 260 \text{ нм}$  могут быть использованы, например, дейтериевая, ртутная лампы или эксимерный лазер, а также другие источники, что обеспечивает вышеуказанный технический результат.

Осуществление имплантации ионов меди после внедрения ионов титана обеспечивает повышение интенсивности люминесценции за счет того, что окисление атомов меди предотвращается с самого начала их имплантации в кварцевое стекло, уже содержащее предварительно внедренные атомы титана.

На фигуре 1 изображены спектры люминесценции в координатах: по оси ординат - интенсивность излучения в относительных единицах (отн.ед.), по оси абсцисс - энергия излучения (E, эВ). Здесь кривая 1 показывает спектр люминесценции светло-зеленого свечения, кривая 2 - синего свечения, пунктирная кривая 3 - спектр излучения ODC-центров, имевшихся в материале, полученном по способу-прототипу.

В нижеприведенной таблице (колонки А÷Е) описаны примеры (1÷3) осуществления предложенного способа получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла  $\text{SiO}_2$ , включающего имплантированные в стекло

нанокластеры меди и титана, и примеры (4÷6) осуществления способов, существенные признаки которых не соответствуют предложенному способу. В колонках Ж и З таблицы приведены результаты использования полученного люминофора.

Размеры нанокластеров меди и титана в полученных предложенным способом материалах находятся в пределах от 5 до 10 нм.

Таблица							
№ примера способа	Доза облучения и плотность тока (см <sup>-2</sup> , мА/см <sup>2</sup> )	Энергия ионов меди/титана (кэВ)	Температура и время термообработки (°С, час)	Тип источника ультрафиолетового излучения	Длина волны ультрафиолетового излучения (нм)	Цветовой тон	Максимальная интенсивность излучения (отн.ед.)
А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З
1	10 <sup>16</sup> , 3	35/40	820, 2	ртутная лампа	250	желтый	14,5
2	10 <sup>16</sup> , 4	37/43	750, 1,5	KrF лазер	248	светло-зеленый	18
3	10 <sup>16</sup> , 3	40/45	900, 1	дейтериевая лампа	240-260	синий	15
4	10 <sup>16</sup> , 4	25/35	650, 2			фиолетовый	12
5	10 <sup>16</sup> , 3	35/40	800, 1,5	дейтериевая лампа	220-230	фиолетовый	10,5
6	10 <sup>16</sup> , 3	35/40	800, 1,5	дейтериевая лампа	270-280	фиолетовый	12

Имплантация ионов меди Cu<sup>+</sup> и титана Ti<sup>+</sup> в кварцевое стекло осуществлялась с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме (400 мкс, 25 Гц), при выбранных значениях дозы облучения, плотности тока и энергиях ионов. После имплантации полученные образцы материала подвергались термообработке в электрической муфельной печи, в воздушной атмосфере (отжиг), при назначенных значениях температуры и времени. Последующая обработка отожженных образцов люминофора излучением ультрафиолетового диапазона с требуемой длиной волны осуществлялась тремя разными источниками: ртутной лампой сверхвысокого давления, дейтериевой лампой низкого давления и эксимерным KrF лазером при нижеуказанных параметрах.

Полученные образцы имели форму таблеток диаметром от 8 до 15 мм, толщиной от 0,2 до 1,2 мм.

Спектры фотолюминесценции полученных образцов материалов измерялись при температуре 80 К с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-71 в области от 1,5 до 5 эВ при возбуждении дейтериевой лампой ДДС-400 через монохроматор ДМР-4 с энергией возбуждения 4,4 эВ.

Ниже описаны пронумерованные согласно таблице примеры 1-3 осуществления предложенного способа получения нанокompозитного люминофора, пример 4 осуществления способа по прототипу и примеры 5-6 осуществления способов, существенные признаки которых не соответствуют предложенному способу в части длины волны ультрафиолетового излучения.

Пример 1.

Имплантацию ионов меди и титана в кварцевое стекло SiO<sub>2</sub> осуществляют при дозе облучения 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, плотности тока 3 мА/см<sup>2</sup>, энергии ионов 35 кэВ (для меди) и 40 кэВ (для титана). Сначала осуществлено имплантирование ионов меди, затем - имплантирование ионов титана. Термообработку имплантированного материала ведут в воздушной атмосфере при температуре 820°С в течение 2 часов, после чего осуществляют обработку люминофора в течение 2 часов излучением ультрафиолетового диапазона с использованием ртутной лампы сверхвысокого давления типа ДРК-120 через монохроматор ДМР-4 с мощностью 150 Вт, световой отдачей 35 Лм/Вт, при длине волны 250 нм.

Наблюдаемая при возбуждении, как указано выше, дейтериевой лампой ДДС-400 люминесценция полученного люминофора имеет желтый цвет с интенсивностью 14,5 относительных единиц.

Пример 2.

Имплантацию ионов осуществляют при дозе облучения 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>, плотности тока 4 мА/см<sup>2</sup>. Сначала осуществлено имплантирование ионов титана с энергией 43 кэВ, затем - имплантирование ионов меди при энергии ионов 37 кэВ. Термообработку ведут при температуре 750°С в течение 1,5 часов в воздушной атмосфере. Обработку люминофора излучением ультрафиолетового диапазона ведут в течение 1 часа с использованием эксимерного KrF лазера с длиной волны 248 нм и мощностью 300 Вт.

Люминесценция полученного люминофора имеет светло-зеленый цвет с интенсивностью 18 относительных единиц. Спектр люминесценции люминофора, полученного в этом примере, показан на фигуре 1, кривая 1.

Пример 3.

Имплантацию ионов осуществляют при дозе облучения  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>, плотности тока 3 мА/см<sup>2</sup>. Сначала осуществлено имплантирование ионов титана с энергией 45 кэВ, затем - имплантирование ионов меди при энергии ионов 40 кэВ. Термообработка осуществлена при температуре 900°C в течение 1 часа в воздушной атмосфере. Обработку излучением ультрафиолетового диапазона ведут в течение 2 часов с использованием дейтериевой лампы низкого давления типа UV glass фирмы Heraeus (Великобритания) мощностью 400 Вт с длиной волны в диапазоне 200÷600 нм, часть которого (240÷260 нм) пропускается монохроматором ДМР-4 для воздействия на люминофор.

Люминофор излучает синий цвет с интенсивностью 15 относительных единиц. Спектр люминесценции люминофора, полученного в этом примере, показан на фигуре 1, кривая 2.

Пример 4.

При осуществлении способа по прототипу имплантацию ионов меди и титана в кварцевое стекло SiO<sub>2</sub> осуществляют при дозе облучения  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>, плотности тока 4 мА/см<sup>2</sup>, энергии ионов 25 кэВ (медь) и 35 кэВ (титан). После этого отжигают полученный материал в воздушной атмосфере при температуре 650°C в течение 2 часов.

Наблюдаемая при возбуждении такого люминофора люминесценция имеет фиолетовый цвет с интенсивностью 12 относительных единиц. Спектр излучения ОДС-центров люминофора приведен на фигуре 1, кривая 3.

Пример 5.

Имплантацию ионов осуществляют при дозе облучения  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>, плотности тока 3 мА/см<sup>2</sup>, энергии ионов 35 кэВ (медь) и 40 кэВ (титан). Сначала имплантированы ионы меди, затем - титана. Термообработку ведут при температуре 800°C в течение 1,5 часа. Обработку излучением ультрафиолетового диапазона осуществляют в течение 2 часов с использованием дейтериевой лампы низкого давления типа UV glass фирмы Heraeus (Великобритания) мощностью 400 Вт с длиной волны в диапазоне 200÷600 нм, часть которого (220÷230 нм) пропускается монохроматором ДМР-4 для воздействия на люминофор. Люминофор излучает фиолетовый цвет с интенсивностью 10,5 относительных единиц.

Пример 6.

Имплантацию ионов осуществляют при дозе облучения  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>, плотности тока 3 мА/см<sup>2</sup>, энергии ионов 35 кэВ (медь) и 40 кэВ (титан). Сначала имплантированы ионы титана, затем - ионы меди. Термообработку ведут при температуре 800°C в течение 1,5 часа. Обработку излучением ультрафиолетового диапазона осуществляют в течение 2 часов с использованием дейтериевой лампы низкого давления типа UV glass фирмы Heraeus (Великобритания) мощностью 400 Вт с длиной волны в диапазоне 200÷600 нм, часть которого (220÷230 нм) пропускается монохроматором ДМР-4 для воздействия на люминофор. Люминофор излучает фиолетовый цвет с интенсивностью 12 относительных единиц.

#### Формула изобретения

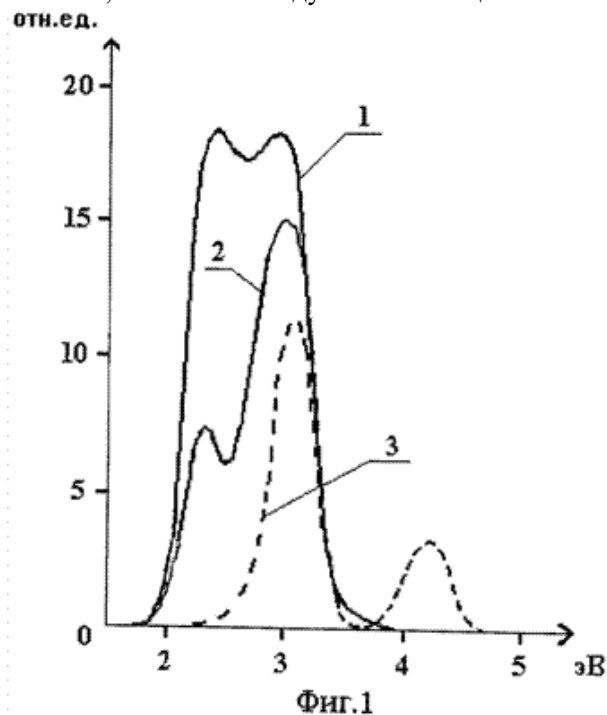
1. Способ получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры меди и титана, основанный на имплантации ионов меди и ионов титана в кварцевое стекло при дозе облучения  $5 \cdot 10^{15} \div 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> и плотности тока пучка 10 мкА/см<sup>2</sup> с последующей термообработкой люминофора в воздушной атмосфере, отличающийся тем, что имплантацию ионов меди ведут при энергии ионов в диапазоне 35÷40 кэВ, имплантацию ионов титана осуществляют при энергии ионов в диапазоне 40÷45 кэВ, термообработку производят при температуре 750÷900°C в течение 1÷2 ч, после чего осуществляют обработку люминофора излучением ультрафиолетового диапазона с длиной волны 240÷260 нм.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют ртутную лампу сверхвысокого давления мощностью 100÷200 Вт со световой отдачей 30÷40 Лм/Вт, а обработку этим излучением ведут в течение 2÷2,5 ч.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют дейтериевую лампу низкого давления мощностью 400 Вт, а обработку этим излучением ведут в течение  $1,5 \div 2$  ч.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве источника излучения ультрафиолетового диапазона используют эксимерный KrF лазер с длиной волны 248 нм и мощностью 300 Вт, а обработку этим излучением ведут в течение  $0,5 \div 1,0$  ч.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что сначала осуществляют имплантацию ионов титана, после чего ведут имплантацию ионов меди.



## ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **08.09.2012**

Дата публикации: [27.06.2013](#)